Aus dem chemischen Institut der Universität Breslau.

Ueber Löslichkeiten in Lösungsmittelgemengen.

Inaugural-Dissertation

mit Genehmigung der hohen

philosophischen Fakultät der Kgl. Universität Breslau

zur

Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt

von

Friedrich Gustav Kuhn

ACAD. LUDWIG. BIBL.

Freitag, den 9. Juli 1909, Vormittags 11½ Uhr

im Musiksaal der Universität

Vortrag:

„Ueber chemische Beziehungen beim Lösungsvorgang"

und

Promotion.

Breslau 1909.
Druck und Verlag H. Fleischmann

Gedruckt mit Genehmigung der hohen philosophischen Fakultät der Kgl. Universität Breslau.

Referent: Geh. Rat Prof. **Ladenburg**.

Meinen lieben Eltern

gewidmet.

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Institute der Kgl. Universität Breslau ausgeführt.

Herr Prof. Dr. **W. Herz**

regte mich zu meiner Arbeit an und unterstützte mich bei ihrer Ausführung aufs freundlichste. Jederzeit durfte ich mich allseitiger wissenschaftlicher Förderung sowie eines liebenswürdigen persönlichen Interesses von seiner Seite erfreuen. Ich bleibe ihm daher in stetem aufrichtigem Danke verbunden.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548211_0168

Ferner ist es mir eine angenehme Pflicht,

Herrn Professor Dr. C. Hintze

für sein grosses Wohlwollen und das rege Interesse, das er für meine Studien und mein Weiterkommen gezeigt hat, meinen ergebensten und herzlichsten Dank auszusprechen.

Ebenso danke ich

Herrn Geheimrat Prof. Dr. Ladenburg

Herrn Prof. Dr. Gadamer

Herrn Prof. Dr. Lummer

Herrn Dr. Baumann

für ihre Förderung und Unterstützung.

Ueber Löslichkeiten in Lösungsmittelgemengen.

Für den unbefangenen Beobachter musste von vornherein die Annahme die grösste Wahrscheinlichkeit haben, dass sich bei der Auflösung chemische Vorgänge abspielen. Der aufgelöste Stoff verändert durch die Auflösung die Gesamtheit seiner Eigenschaften: der Aggregatzustand und die Gestalt gehen verloren; Wärmetönungen und Volumenänderungen treten auf; kurz, die Lösung besitzt ganz andere Eigenschaften als ihre Bestandteile im einzelnen. Wir finden demgemäss auch, dass die älteren Lösungstheorien bis auf Boerhave zurück chemische Grundlagen besitzen.

Als am Beginn des 19. Jahrhunderts der Begriff der chemischen Verbindung näher charakterisiert wurde, fand man allerdings sofort, dass sich die Lösungen von den typischen chemischen Verbindungen unterscheiden. Die eigentlichen Verbindungen waren gemäss Dalton nach bestimmten stöchiometrischen Gewichtsverhältnissen gebaut, während die Lösungen bis zur Grenze der Sättigung nach allen wechselnden Verhältnissen zusammengesetzt sein konnten. So musste man sich denn behelfen, indem man die Lösungen als lockere Verbindungen den eigentlichen chemischen gegenüberstellte. Immer aber blieb doch das Wesen der Lösungen mehr oder minder ein chemisches.

Die chemischen Lösungstheorien gerieten aber in Misskredit durch die Theorie, die J. H. van't Hoff im Jahre 1886 aufgestellt hat. Nach ihm befinden sich die gelösten Stoffe in einem Zustande, der dem der Gase

völlig analog ist. Um diese Auffassung durchzuführen, ist es erforderlich die Bedeutung der in den Gleichungen für Gase auftretenden Werte t, v und p für die gelösten Stoffe klarzustellen. Sofort ersichtlich ist dabei, was unter v und t zu verstehen ist. Die mit dem Thermometer festzustellende Temperatur in der Lösung ist auch die des gelösten Körpers. Da sich der gelöste Stoff gleichmässig durch das Lösungsmittel verteilt, so ist das Volumen des Lösungsmittels[1]) gleich dem Volumen des gelösten Stoffes.

Etwas schwieriger erscheint dagegen die Erklärung des Druckes. Zunächst scheint bei einer Lösung von einer Druckwirkung gar keine Rede zu sein. Es lässt sich jedoch sehr leicht zeigen, dass bei dem einfachen Vorgang der Auflösung stets Wirkungen auftreten, die nur durch einen Druck zu erklären sind. Bringt man z. B. einen Krystall in eine Flüssigkeit, die ihn zu lösen imstande ist, so wirkt die Flüssigkeit natürlich nur mit den Teilen, die den Krystall berühren. Trotzdem verteilt sich aber der gelöste Körper durch die ganze Flüssigkeit. Es muss also eine Kraft zugegen sein, die ihn seiner eigenen Schwere entgegen durch die ganze Flüssigkeit treibt. Man nennt diesen Druck den Diffusions- oder osmotischen Druck und vergleicht ihn mit dem Gasdruck, der ebenfalls dauernd die Konzentration des Gases zu verringern strebt. Dieser osmotische Druck lässt sich messen, wenn in die Lösung Widerstände eingeschoben werden und beobachtet wird, wie gross der gerade nicht mehr durch die Diffusion überwundene Widerstand ist. Bei verschiedenen Versuchen, z. B. mit verschieden konzentrierten Zuckerlösungen bemerkte van't Hoff folgende Gesetzmässigkeiten: Die osmotischen Drucke (p und p_1)

---

[1]) Morse u. Frazer, Amer. Chem. J. **34**,1 Morse, Frazer u. Lovelace, Amer. Chem. J. **37**,324 Morse, Frazer u. Holland, Amer. Chem. J. **37**,425, 558 Morse, Frazer u. Dunbar, Amer. Chem. J. **38**,175 Morse u. Holland Amer. Chem. J. **40**,1 Morse u. Mears Amer. Chem. J. **40**, 194.

verschieden konzentrierter Zuckerlösungen (c u c_1) sind den Konzentrationen direkt proportional:

$$\frac{p}{p_1} = \frac{c}{c_1}$$

Je grösser also die Konzentration einer Lösung ist, desto grösser ist auch ihr osmotischer Druck. Ganz allgemein verhalten sich die Konzentrationen umgekehrt wie die Volumina, denn je kleiner das Volumen einer Lösung wird, desto grösser ist ihre Konzentration.

$$\frac{c}{c_1} = \frac{v_1}{v}$$

Aus diesen beiden Gleichungen ergibt sich:

$$\frac{p}{p_1} = \frac{v^1}{v} \text{ oder } v\ p = v_1\ p_1 = \text{const.},$$

also dieselbe Beziehung wie bei dem Boyle-Mariotteschen Gesetze.

Ferner wurde der osmotische Druck einer bestimmten Zuckerlösung bei verschiedenen Temperaturen gemessen, und es stellte sich dabei heraus, dass der osmotische Druck mit der Temperatursteigerung zunahm und zwar pro Celsiusgrad um $^1/_{273}$ des Wertes, den er bei 0° gehabt hatte. Der osmotische Druck steht also wieder in derselben Beziehung zur Temperatur wie der Gasdruck, und es besteht daher für ihn auch dieselbe Gleichung:

$$pt = p_0 \left[1 + \frac{t}{273}\right]$$

Die beiden Gleichungen lassen sich genau so wie bei den Gasen in die Zustandsgleichung $p \cdot v = R \cdot T$ zusammenfassen, worin R eine Konstante ist, die sich berechnen lässt, wenn p, v und T bekannt sind. Für 1 Mol Zucker ergibt sich dann das überraschende Resultat, dass R genau zahlenmässig mit der Gaskonstanten für 1 Mol übereinstimmt. Der vom Zucker ausgeübte Druck folgt also nicht nur analogen Gesetzen wie der Gasdruck, sondern er ist genau so gross, wie er sein würde, wenn

man sich dasselbe Quantum Zucker in dem Volumen des Lösungsmittels als Gas denkt.

Dieses Resultat war so wunderbar und doch so einfach, dass eine völlige Klarheit über das Wesen der Lösungen erzielt zu sein schien. Man übersah, geblendet durch diesen Erfolg, alle Gründe, welche früher für eine chemische Wirkung bei den Lösungen gesprochen hatten, und glaubte, die für chemische Untersuchungen vor allem massgebende Theorie der Lösungen auf rein physikalische Grundlagen zurückgeführt zu haben.

Je mehr man sich aber von der Zeit entfernt, in der die van't Hoffsche Theorie aufgestellt wurde, und je grösser die Zahl exakter Versuche über die Lösungen werden, desto deutlicher wird es, dass unbeschadet der grossen Bedeutung der van't Hoffschen Lehre diese einfachen physikalischen Vorstellungen nicht ausreichen, um den Begriff Lösung und Löslichkeit völlig darzustellen.

Schon van't Hoff hatte erkannt, dass seine Lösungstheorie nur für ganz verdünnte Lösungen zutrifft, und dass Differenzen auftreten, die um so grösser sind, je konzentrierter die Lösungen werden. Auch das war nicht ohne Analogie bei den Gasen, denn auch die Gasgesetze gelten ja nur für verdünnte Gase — im strengsten Sinne auch nur für das ideale Gas, — während bei tiefen Temperaturen oder hohen Drucken Abweichungen von den einfachen Gasgesetzen erscheinen. Bei den Gasen hatte die kinetische Theorie eine Erklärung für diese Abweichungen geliefert; bei den Lösungen hat man erst vor kurzem angefangen, nach einer Erklärung zu suchen.

Die kinetische Theorie geht bei den verdünnten Gasen von der Annahme aus, dass die Molekeln so weit von einander entfernt sind, dass sie sich nicht mehr anziehen, und dass ihr Eigenvolumen verschwindend klein ist im Verhältnis zu dem Volumen der Zwischenräume. Wird nun ein Gas durch Verstärkung des Druckes oder durch Erniedrigung der Temperatur auf einen immer

kleineren Raum zusammengedrückt, so müssen sich die Molekeln allmählich derartig nähern, dass sie sich schliesslich anziehen. Dann kann auch ihr Eigenvolumen gegen das Volumen der Zwischenräume nicht mehr vernachlässigt werden. Es treten daher Abweichungen von der Zustandsgleichung der Gase auf. Van der Waals hat gezeigt, in welchem Sinne diese Abweichungen liegen. Bei einem komprimierten Gase wirkt die Anziehungskraft der Molekeln den Stossbewegungen, die den Gasdruck vorstellen, entgegen. Der theoretische Druck kennt aber Anziehungen zwischen Gasmolekeln nicht. Er ist daher gleich dem beobachteten Druck p vermehrt um den durch die Anziehung der Molekeln verloren gegangenen Bruchteil. Diese Anziehung hängt ab von der Masse der Molekeln a und ist umgekehrt proportional dem Quadrat des Volumens v. Das theoretische und das beobachtete Volumen eines komprimierten Gases stimmen ebensowenig überein. Das theoretische umfasst nur die Zwischenräume der Molekeln, das gefundene dagegen die Zwischenräume vermehrt um das Eigenvolumen der Molekeln. Um das theoretische Volumen zu berechnen zieht van der Waals von dem beobachteten Volumen v das vierfache Eigenvolumen der Molekeln gleich b ab. Die van der Waalsche Gleichung erhält daher folgende Fassung:

$$(p + \frac{a}{v^2})(v - b) = R\,T.$$

Diese Gleichung trägt dem Verhalten der Gase auch unter anomalen Verhältnissen Rechnung. Es liegt eigentlich sehr nahe, diese Überlegungen auch auf die Abweichungen bei den konzentrierten Lösungen anzuwenden, und es ist eigentümlich, dass dieser Versuch mit Erfolg erst im Jahre 1908 gemacht worden ist und zwar gleichzeitig von Lewis[1]) und Sackur[2]). Sackur zeigte, dass sich die van der Waalsche Gleichung für konzentrierte

[1]) J. Amer. Chem. Soc. 30, 668.

[2]) Jahresber. d. schles. Ges. Vaterl. Cultur 1908.

Lösungen noch bedeutend vereinfachen lässt. Wenn man die Konzentrationen als Mol pro Liter Lösungsmittel misst, so besitzt auch für konzentrierte Lösungen eine Gleichung von der Gestalt $p(v - b) = R \cdot T$ sehr weit gehende Geltung. So weit lassen sich also die Abweichungen von der einfachen Zustandgleichung rein physikalisch darstellen. Hervorzuheben ist dabei aber, dass im Gegensatz zu den Gasen b, das Molekularvolumen der gelösten Stoffe, sehr stark von der Temperatur abhängig ist. Diese Abhängigkeit des Molekularvolumens kann nicht auf Dissociationen oder Polymerisationen zurückgeführt werden wie die direkten Molekulargewichtsbestimmungen lehren, und es bleibt daher nur übrig diese Veränderungen des Molekularvolumens auf wechselnde chemische Wirkungen zwischen dem lösenden Wasser und dem Gelösten bei verschiedenen Temperaturen zurückzuführen.

Da die Wasserbindung — wie wir von den festen krystallwasserhaltigen Salzen her wissen — ein stark exothermer Vorgang ist, so muss der Hydratationsgrad des gelösten Stoffes mit steigender Temperatur sinken. Diese zunächst rein physikalische Deutung der Abweichungen führt also bereits zur Annahme chemischer Einflüsse.

Zur Vorstellung chemischer Beziehungen[1]) bei gewissen Lösungen war auch Hantzsch[2]) gelangt, als er die Verteilungsverhältnisse von Basen zwischen Wasser und anderen Flüssigkeiten studierte. Löst man einen Körper in zwei sich nicht mischenden Lösungsmitteln so zeigt er ein ganz bestimmtes Teilungsverhältnis, das von der Konzentration unabhängig ist und von der Temperatur, nach allen Erfahrungen, nur wenig beeinflusst wird. Schüttelt man z. B. Bernsteinsäure mit Wasser und Äther, so löst sich die Säure in beiden Flüssigkeiten auf, und

---

[1]) Zusammenstellung bis 1903 E. Baur: Über Hydrate in Lösungen, Stuttgart.

[2]) Ztsch. physik. Chem **30**, 258 **38**, 705.

zwar verteilt sie sich derart in 10 ccm Wasser und 10 ccm Äther, dass die zusammengehörigen Konzentrationen im Wasser c_1 und im Äther c_2 in folgenden Beziehungen stehen:

c_1	c_2	$c_1 : c_2$
0,024	0,0046	5,2
0,070	0,013	5,2
0,121	0,022	5,4

Das Verteilungsverhältnis ist mithin konstant.

Bei Stoffen, bei denen ein derartiges Teilungsverhältnis fehlt, hat man Ursache anzunehmen, dass bei verschiedener Konzentration und Temperatur sich in der Lösung irgend welche chemischen Vorgänge abspielen. Eine Veränderlichkeit des Verteilungsverhältnisses fand Hantzsch bei Aminen z. B. bei Trimethylamin, Triäthylamin, Pyridin, Collidin u. a. Die Veränderlichkeit bestand darin, dass sich der Verteilungskoëffizient wenig bei der Verdünnung aber sehr stark mit der Temperatur veränderte, wenn man die Amine in Wasser löste und mit Toluol oder Äther ausschüttelte. Dabei wurde eine bedeutende Änderung der Lösungswärme im Wasser wahrgenommen. Dies ist ein Anzeichen für eine in der wässrigen Schicht bei Temperaturverschiebung stattfindende chemische Reaktion. Wie Gefrierpunktsbestimmungen und Leitfähigkeitsmessungen lehrten, konnten eine Polymerisation oder eine Veränderung der elektrolytischen Dissociation des in Wasser gelösten Amins nicht vorliegen. Es bleibt also nur eine Reaktion des Lösungsmittels mit dem Amin übrig, die auf Hydratbildung hinausläuft. Ähnliche Verteilungsanomalien fand Hantzsch beim Brom und Jod. Das Brom verhielt sich ähnlich wie die Amine. Das Auftreten von Hydraten erklärt sich hier noch leichter, da vom Brom auch ein festes Hydrat $Br_2(H_2O)_{10}$ bekannt ist. Die Jodlösungen sind von noch grösserem Interesse. Man kennt braune und violette Lösungen. Vergleicht man die beiden Lösungsschichten bei steigender Temperatur, so gewahrt man, dass mehr Jod in die violette

Schicht geht. Bei steigender Verdünnung dagegen tritt mehr Jod in die braune Schicht über. In den braunen Jodlösungen scheint sich das Jod mehr in Verbindung mit den Lösungsmitteln zu befinden, z. B. mit Wasser, Alkohol, Äther, Glycerin, während es in violetten Lösungen z. B. in Chloroform und Schwefelkohlenstoff frei gelöst ist. Die Hydrate der braunen Jodlösungen zerfallen mit steigender Temperatur, und man kann erwarten, dass die braunen Lösungen in der Hitze in violette übergehen. Als Beispiel sei die Lösung des Jods in Fettsäureäther erwähnt. Bei gewöhnlicher Temperatur ist die Lösung braun, in der Hitze dagegen violett[1]).

Ein weiterer Beweis für Hydratationen ist die Verminderung der Löslichkeit durch Salze. Nach Dalton müsste für ideale Lösungen die Löslichkeit eines Stoffes durch einen anderen nicht beeinflusst werden. In Wirklichkeit ist das Dalton'sche Gesetz aber gar nicht erfüllt, wenn Elektrolyte als Lösungskomponente in Betracht kommen. Es tritt entweder eine Löslichkeitserhöhung oder eine Löslichkeitserniedrigung auf. Im ersten Falle liegt dann sicher eine chemische Wirkung der beiden Stoffe auf einander vor. So ist z. B. Silberchlorid AgCl in Wasser sehr schwer löslich, während es sich leicht bei gleichzeitiger Anwesenheit von Ammoniak löst. Wie die Untersuchung lehrt, handelt es sich um die Bildung eines komplexen Ions $Ag(NH_3)_2$, und derartige komplexe Kationen oder Anionen sind stets die Ursache der Löslichkeitserhöhungen. Die Löslichkeitserniedrigung eines Salzes durch ein anderes gleichioniges lässt sich durch Störungen der Dissociationsverhältnisse nach dem Massenwirkungsgesetz erklären. Anders aber liegt es bei Löslichkeitsverminderungen, wenn es sich um einen indifferenten Stoff und Salze handelt. Diese Löslichkeitserniedrigung der nicht ionisierten Verbindung ist in der Grössenordnung für verschiedene Salze dieselbe. Ein

[1]) Siehe auch Lachmann, J. Amer. Chem. Soc. **25**, 50.

Salz, welches also einen dritten Stoff stark aussalzt, tut dasselbe mit allen und umgekehrt. Ordnet man nun die Salze nach ihrer aussalzenden Wirkung auf einen dritten Stoff in eine Tabelle, so ergibt sich dieselbe Reihe in Bezug auf jeden.

Rothmund[1]) hat verschiedene Salze auf ihre Löslichkeitsbeeinflussungen untersucht und gefunden, dass die Nitrate den geringsten Einfluss haben, dann folgen die Chloride und dann die Sulfate und Karbonate. Diejenigen Salze, denen im festen Zustande die grösste Neigung zur Hydratbildung zukommt, erniedrigen am meisten. Dass nun die Löslichkeitsbeeinflussung bei verschiedenen Stoffen in gleicher Weise zum Vorschein kommt, zeigt bereits, dass es sich nicht um spezifische Wirkungen zwischen dem indifferenten Stoff und dem Salz handeln kann. Noch klarer wird dies, wenn man den Einfluss der Temperatur auf die Löslichkeitserniedrigung in Betracht zieht. Rothmund hat festgestellt, dass die Löslichkeitserniedrigung von der Temperatur vollkommen unabhängig ist. Bei der Auflösung in Wasser wird ebensoviel Wärme absorbiert, wie bei der Auflösung in der Salzlösung. Eine Reaktion zwischen Salz und indifferentem Stoff würde sich durch eine verschiedene Wärmetönung erkennbar machen. Die Abweichung vom Daltonschen Gesetz liegt daher in einer Einwirkung der gelösten Stoffe auf das Wasser, sodass die wässrige Lösung des einen Stoffes einem zweiten gegenüber sozusagen ein anderes Lösungsmittel vorstellt als reines Wasser, was wieder auf Hydratisierung des einen Lösungsbestandteils hinausläuft[2]).

Eine weitere Erscheinung, aus der man auf Hydratationen schliessen kann, ist die Abweichung, welche verdünnte Lösungen starker Elektrolyte von dem Verhalten

[1]) Löslichkeit und Löslichkeitsbeeinflussung. Leipzig 1907.

[2]) Siehe auch Philip, J. Chem. Soc. **91**, 711. Strömholm, Arch. Kemi **2**, 101.

zeigen, das nach dem Massenwirkungsgesetze der Verschiebung des Ionengleichgewichtes $MH \rightleftarrows M^{\cdot} + H^{\cdot}$ bei Konzentrationsänderungen entsprechen würde. Bekanntlich gilt der Ostwaldsche Verdünnungssatz für starke Elektrolyte nicht, d. h. der Dissociationsgrad nimmt mit steigender Verdünnung keineswegs so zu, wie das Massenwirkungsgesetz es verlangt, gleichgültig ob man den Dissociationsgrad nach der Leitfähigkeit oder den osmotischen Methoden, z. B. der Gefrierpunktsmethode[1]) bestimmt. Das Massenwirkungsgesetz verlangt, dass sich für Lösungen binärer Salze in unendlicher Verdünnung für die molekulare Gefrierpunktsdepression der Wert 37,0 ergibt, der völligen Dissociation entsprechend, und mit wachsender Konzentration die gefundenen Zahlen langsam bis zu dem Werte 18,5 fallen. Für Salze vom Typus $M^{II}R_2^{I}$ würde der Wert für die niedrigste Konzentration 55,5 betragen und von diesem ausgehend ebenfalls ein Sinken bis zu dem Werte 18,5 zu beobachten sein müssen. In entsprechender Weise müssten sich die Molekulardepressionen für Salze höher wertiger Metalle mit einwertigen Anionen verhalten.

Die Forderungen der Theorie werden aber bei quantitativen Untersuchungen nicht bestätigt, mit Ausnahme eines einzigen, von Biltz untersuchten Falles beim Caesiumnitrat, auf den nachher noch eingegangen werden soll.

Die ermittelten Zahlen liegen abgesehen von den Werten für extreme Verdünnung meist höher als zu erwarten ist. Der Dissociationsgrad nimmt demnach langsamer ab, als es die Theorie verlangt. Auf besonders eklatante Fälle dieser Art ist bereits von Arrhenius, später von Loomis und neuerdings von Jones und

[1]) Jones u. Pearce, Amer. Chem. J. **38**, 683. Jones, Ztschr. physik. Chem. **55**, 385. Jones u. Basset, Amer. Chem. J, **33**, 534. Jones u. Getman, Amer. Chem. J. **32**, 308, 338. Z. physik. Chem. **49**, 385. W. Biltz, Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**, 3036. W. Biltz, Z. physik. Chem. **40**.

Chambert sowie von Chambers und Frazer hingewiesen worden. Die zuletzt genannten Autoren fanden beim Magnesiumchlorid, Calciumchlorid, Strontiumchlorid, Baryumchlorid, bei den entsprechenden Bromiden, sowie bei der Phosphorsäure, der Salzsäure, dem Natriumacetat, Kadmiumjodid, Strontiumjodid und Zinkchlorid mit wechselnder Konzentration anfänglich ein Sinken der Werte für die Molekulardepression, wie es nach der Theorie zu erwarten ist. Bei weiterer Steigerung der Konzentration machte sich indessen ein mehr oder weniger ausgeprägtes Steigen der Werte bemerkbar. Das Minimum liegt etwa bei 0,1—0,5-normal. Noch auffälliger werden diese Ergebnisse, wenn man erwägt, dass in gewissen Fällen für ziemlich konzentrierte Lösungen sogar Werte gefunden werden, die diejenigen für vollständige Dissociation übertreffen. Für eine 0,5-Normallösung von Magnesiumbromid ergab sich für die molekulare Depression 58,4, während sich für völlige Dissociation 55,5 berechnet. Es würde dies also bedeuten, dass dieses Salz in einer halbnormalen Lösung in mehr als 3 Ionen zerfallen ist, eine Folgerung, deren Absurdität auf der Hand liegt.

Dieses eigentümliche Verhalten lässt sich sofort erklären, wenn man Verbindungen zwischen dem gelösten Stoff und dem Lösungsmittel annimmt.

Dass, wie vorher schon erwähnt, gerade das Caesiumnitrat dem Massenwirkungsgesetze streng folgt, lässt sich leicht erklären, wenn man bedenkt, dass das Caesium als das Alkalimetall mit dem höchsten Atomgewicht die grösste Elektroaffinität eines Metalles besitzt, und dass das Nitration als das stärkste Anion gilt. Das Caesiumnitrat hat also entsprechend den Vorstellungen der Abegg-Bodländerschen Elektroaffinitätslehre die allergrösste Neigung zur Bildung von Einzelionen und entzieht sich daher der sonst auftretenden Bildung hydratisierter Ionen.

Einen weiteren Beweis für Hydratbildungen in Salzlösungen ergeben gewisse Versuche über Elektrolyse bei

Gegenwart indifferenter Stoffe. Wenn die in Lösung befindlichen Ionen Wasser chemisch gebunden halten, so wird dieses mit ihnen bei der Elektrolyse zu der Elektrode wandern, wodurch der an der Elektrolyse ganz unbeteiligte indifferente Stoff in der Nähe der Elektrode seine Konzentration verändern muss. So wurden z. B. Elektrolysen starker Säuren von Oppermann[1]) bei Gegenwart von Borsäure, die sich wie ein Nichtelektrolyt verhält, untersucht und derartige Konzentrationsänderungen wirklich beobachtet. Unter der Annahme, dass das Wasserstoffion nicht hydratisiert ist, konnte man berechnen, dass SO_4^{--}, Cl^-, Br^-, NO_3^- 9, 5, 4, 2,5 Moleküle Wasser mit sich führen.[2]) Diese Analysenberechnungen scheinen aber etwas willkürlich, und so dienen sie nur als qualitativer Beweis für Hydratationen.

Schliesslich können die Erscheinungen der Wanderungsgeschwindigkeit gewisser Ionen als Beweis für die Hydrattheorie der Lösungen herangezogen werden. Im allgemeinen sind die Beweglichkeiten den Massen proportional, und daher müsste bei den Halogenen das Chlorion die grösste und das Jodion die geringste Geschwindigkeit haben, ebenso wie zu erwarten wäre, dass das Lithium schneller als das schwerere Kalium wanderte. Das ist aber nicht der Fall. Die Wanderungsgeschwindigkeit ist beim Kalium am grössten und beim Lithium am kleinsten, während die Halogenionen ungefähr gleich schnell wandern. Die den Atomgewichten entsprechenden Massen können also nicht die wandernden Ionenmassen sein, und eine Erklärung kann man wohl nur darin sehen, dass sich die Ionen mit Wassermolekeln vereinigen. Das Lithium mit der geringsten Elektroaffinität[3]) bindet die meisten Wassermolekeln, das Natrium weniger und das Kalium

[1]) Gerrad u. Oppermann, Göttingen Nachr. **1900**, 86.

[2]) S. a. Buchboeck, Z. phys. Ch. **55**, 563. Während der Drucklegung sind noch einige Abhandlungen über diesen Gegenstand publiciert worden

[3]) Abegg u. Bodländer, Z. anorg. Ch. **20**, 453.

mit der noch grösseren Elektroaffinität wieder weniger. Daher sind die ganzen Ionenkomplexe beim Lithium am grössten und beim Kalium am kleinsten. Bei den Halogenen tritt dieses Verhältnis nicht so scharf hervor. Hier sind die gebundenen Wassermolekelmengen derart, dass das Gewicht des Halogenatoms dagegen verschwindet und eine stets gleiche Wanderungsgeschwindigkeit resultiert[1]).

Alle diese Erfahrungen, zu denen man wohl auch noch manche andere, wie z. B. gewisse Farbenerscheinungen[2]) fügen könnte, haben im Laufe der letzten 10 Jahre den Gedanken an die chemischen Beziehungen bei der Auflösung dem Vorstellungskreise der Chemiker wieder näher geführt. Man begann nunmehr der chemischen Seite des Lösungsvorganges ein neues Interesse zuzuwenden, und da häuften sich gar bald auch ausser den oben besprochenen mehr speziellen Hinweisen die allgemeinen Gesichtspunkte, welche für chemische Wirkungen zwischen Lösungsmitteln und Gelöstem sprachen. Auch von diesen mehr allgemeinen Vorstellungen sollen hier einige Erwähnung finden.

Zunächst sind die festen Verbindungen zu erwähnen, welche von Lösungsmittel und gelöstem Stoff bekannt sind, d. h. also die Krystallwasser-, Krystallalkohol- etc.-Verbindungen. Freilich werden wir aus der Existenz eines Krystallhydrats etc. noch nicht ohne weiteres schliessen können, dass dieses auch die Lösung ausmacht, ebensowenig wie umgekehrt ja bei gewöhnlicher Temperatur aus den hydratisierten Ionen Na und Cl NaCl hydrat auskrystallisiert. Aber die festen Krystallhydrate beweisen das Vorhandensein chemischer Beziehungen zwischen Lösungsmittel und Salz. In der wässrigen Lösung werden

[1]) S. auch Hantzsch u. Caldwell Z. physik. Chem. **58**, 575. Morgan u. Hanolt, J. Amer. Chem. Soc. **26**, 635, **28**, 572. Steele, Mc. Jntosch u. Archibald Z. physik. Chem. **55**, 129 Bruni u. Manuelli, Gazz. chim. ital. **35**, I 448. Z. Elektroch. 1904, 601.

[2]) Hantzsch Ber. Dtsch. chem. Ges. **41**, 1187, 1216. Lewis, Z. physik. Chem. **52**, 224 **56**, 223.

die Hydrate zweifellos zerlegt werden können, doch wird den Erfahrungen des chemischen Gleichgewichtes in homogenen Systemen entsprechend wahrscheinlich stets ein Bruchteil des festen krystallwasserhaltigen Salzes auch als Hydrat gelöst sein.

In naher Beziehung dazu steht die Erfahrung, dass viele Salze bei höherer Temperatur anhydrisch auskrystallisieren, während sie bei niedrigen Temperaturgraden wasserreiche Hydrate bilden z. B. $HgCl_2$, $FeCl_3$ u. s. w.[1])

Eine chemische Lösung wird stets vorliegen[2]), wenn beim Vermischen der Komponenten Wärmetönungen, Volumenänderungen, Änderung des optischen Verhaltens etc. auftreten, d. h. also überall da, wo die Eigenschaften der Mischung sich nicht additiv durch Summierung der Eigenschaften der Bestandteile berechnen lassen. Es kann hier die Bemerkung Platz finden, dass die Eigenschaften einer Lösung sich um so mehr aus den Eigenschaften der Bestandteile durch Addierungen herleiten lassen, je verdünnter die Lösung ist. Im Falle der ideal verdünnten Lösung (im selben Sinne gebraucht wie ideales Gas) würden daher die chemischen Beziehungen völlig zurückgetreten sein, sodass dann die van't Hoffsche physikalische Lösungstheorie völlig zutrifft, deren experimenteller Geltungsbereich in der Tat auch immer die „verdünnten Lösungen" sind.

Die Erscheinungen der „Löslichkeit" tragen von vornherein einen chemischen Charakter in sich, denn es handelt sich hier um eine Funktion der chemischen Natur der beiden in Betracht kommenden Stoffe. Versuche, diese chemischen Beziehungen auf Wertigkeiten wie bei anderen chemischen Verbindungen zurückzuführen, liegen in den neueren Valenztheorien von Werner und Abegg. Werner hat es verstanden durch seine Koordinationslehre die kompli-

---

[1]) Jones u. Basset, Z. physik. Ch. **52**, 231.
[2]) Abegg, Ztschr. anorg. Chem. **39**, 330.

zierten Metallammoniak- und Metallbasenverbindungen beim Co, Cr, Pt etc. auf eine einfache Grundlage zu stellen. Im Anschluss an die Auffassung von der Koordinationszahl haben Werner selbst sowie Hantzsch und andere die Deutung des Löslichkeitsvorganges unternommen, indem an die Stelle der Koordinationspunkte, wo bei den oben genannten Verbindungen das NH_3 etc. sitzen soll, Wassermolekeln treten können. Nach Abegg bieten die bei allen Elementen in grösserer Zahl vorhandenen polarverschiedenen Valenzen die Möglichkeit, die Lösungen als Verbindungen darzustellen. Wenn auch die Wernersche sowie die Abeggsche Valenzlehre keineswegs das Valenzproblem erledigen, so liegt doch zweifellos in diesen Versuchen zur chemischen Deutung der Lösungen ein sehr gesunder Gedanke. Anknüpfen lässt sich hier bequem eine Vorstellung von Brühl[1]), der darauf hinweist, dass nur diejenigen Lösungsmittel dissociierend wirken können, welche Elemente mit noch nicht völlig gesättigten Valenzen enthalten. Das spricht dafür, dass bei der Ionisation eine chemische Bindung stattfindet, da nur durch eine solche die Bedeutung der noch nicht völlig gesättigten Elemente verständlich wird.

Abschliessend kann man vielleicht den gegenwärtigen Stand unserer Kenntnisse von dem Wesen der Lösungen folgendermassen charakterisieren. Bei den unendlich verdünnten Lösungen gelten die van't Hoffschen Gesetze des osmotischen Druckes vollständig; hier handelt es sich nur um eine physikalische Wirkung des Lösungsmittels. Je konzentrierter die Lösungen sind, desto deutlicher erscheinen Abweichungen von diesen einfachen Beziehungen und desto mehr treten chemische Wirkungen zwischen Lösungsmittel und Gelöstem hervor. Die neueste Phase in der Auffassung des Lösungsvorganges ist also ein Ausgleich zwischen rein chemischen und rein physikalischen Vorstellungen.

---

[1]) Zeitschr. physik. Chem. **27**, 319.

Der folgende experimentelle Teil stellt einen Beitrag zur chemischen Lösungstheorie vor.

Bei den Löslichkeitsbestimmungen in Lösungsmittelgemengen ging ich von der folgenden Überlegung aus: Wenn zwei Lösungsmittel keine gegenseitige Beeinflussung ausüben, so muss die Löslichkeit eines Stoffes in einem Gemenge der beiden Lösungsmittel gleich der Löslichkeit sein, die man berechnen kann, wenn man die Mengen der beiden Lösungsmittel im Gemisch kennt, und die Löslichkeit des Stoffes in jedem einzelnen der beiden Lösungsmittel bekannt ist. Treten Abweichungen zwischen dieser berechneten und der gefundenen Löslichkeit auf, so kann man die Differenz auf eine chemische Wirkung zwischen Lösungsmittel und gelösten Stoff zurückführen.

Als Lösungsmittel wählte ich Methylalkohol, Aethylalkohol und Propylalkohol. Die Alkohole haben das gleiche spez. Gewicht, mischen sich ohne in Betracht kommende Dichteänderung und zeigen nach den ausführlichen Untersuchungen von Bose[1]) und Jones[2]) ungemein einfache thermische und elektrische Verhältnisse in ihren Gemengen. Alle diese Tatsachen weisen auf eine geringe gegenseitige Beeinflussung der beiden Flüssigkeiten hin.

Die benutzten Alkohole wurden von Kahlbaum in den reinsten Präparaten bezogen. Zur völligen Trocknung wurden sie noch mehrere Male (über wasserfreiem Kupfersulfat, metallischem Calcium und Calciumoxyd) destilliert. Zum Aufbewahren der Alkohole diente eine Völlmersche[3]) Flasche, wie sie Herz und Anders[4]) bereits erwähnen, und wie sie Anders ausführlich in seiner Dissertation bespricht und abbildet.

Im Laufe meiner Untersuchungen hatte ich Gelegenheit, die notwendigen Quantitäten der Alkohole in ver-

[1]) Z. physik. Ch. **58**, 585.
[2]) Z. physik. Ch. **57**, 193, 257.
[3]) Dissertation, Halle 1892.
[4]) Z. anorg. Chem. **55**, 271.

schiedenen Portionen herzustellen. Dabei ergab sich, dass es wohl unmöglich ist, immer wieder zu den absolut gleichen Werten der physikalischen Konstanten zu gelangen. Die verschiedenen Portionen zeigen minimale aber doch merkliche Unterschiede. Die gegebenen Zahlen besitzen die nach meiner Schätzung grösste Genauigkeit.

Die zur Untersuchung gelangenden Salze wurden in reiner Form von Kahlbaum bezogen und kamen so zur Verwendung.

Bei der Ausführung der Versuche verfuhr ich etwa wie folgt:

Die äusserst fein zerkleinerten Salze brachte ich in überschüssiger Menge in längliche Flaschen von 40—50 ccm. Inhalt. Die Flaschen waren vorher mit heissem Wasserdampf ausgeblasen und dann vollständig getrocknet worden. Ferner wurde darauf geachtet, dass die Glasstopfen auch immer gut eingeschliffen waren, und nur schliessende Flaschen wurden zu den Versuchen verwandt. In diese Fläschchen brachte ich etwa 30 ccm der Alkoholgemische und spannte über die Stöpsel noch Paragummi, der durch einen starken Baumwollfaden festgeschnürt wurde, um auch das geringste Eindringen von Feuchtigkeit zu verhindern. Die Fläschchen wurden in bekannter Weise im Thermostaten bei genau 25° C. unter Zuhilfenahme eines Heissluftmotors bis zur völligen Sättigung geschüttelt. War diese erreicht, so liess ich die Lösungen klar absitzen, was bei allen Salzen in verhältnismässig kurzer Zeit geschah. Das Quecksilberjodid bildete hierbei eine Ausnahme, jedoch nach 2—3 Tagen war auch seine alkoholische Lösung wasserhell. Da Anders[1]) in seiner Dissertation bereits darauf hingewiesen hat, welche Schwierigkeiten sich ihm bei der spez. Gewichtsbestimmung einiger Quecksilbersalze in Methylalkohol entgegengestellt hatten, wandte ich ein ähnliches Pyknometer an. Eine Pipette von etwa 10 ccm. Inhalt wurde an beiden Seiten

[1]) Dissertation, Breslau 1908, S. 23 u. 51.

nach oben gebogen, und die Enden wurden mit Glasschuhen versehen. Am Bauche wurden Glasfüsschen angeschmolzen, sodass das Ganze auf der Wage bequem stand. Für fast alle Bestimmungen leistete die Pipette gute Dienste. Bei Lösungen von Quecksilberchlorid und -bromid in Alkoholgemischen, wo Methylalkohol vorherrschte, musste man auch mit ihr bei der spez. Gewichtsbestimmung sehr schnell und gewandt arbeiten. Bei der geringsten Verzögerung verstopfte sich sonst die Pipette mit ausgeschiedenem Salz. Auf der Wage wurde bei diesen Salzen das Innere des Pyknometers immer zu einer weissen Salzmasse, die dann erst mit heissem Alkohol vorsichtig gelöst werden musste. Zur quantitativen Bestimmung der gelösten Salzmengen wurde bei den Quecksilbersalzen der Pyknometerinhalt in Bechergläser übergespült und das Quecksilber in alkoholisch-wässriger, schwach salzsaurer Lösung mit H_2S als HgS bestimmt. Bei grosser Löslichkeit der Salze wurden entsprechend verdünnte Lösungen gefällt. Das HgS wurde durch Gooch-Tiegel filtriert und nach vollkommener Trocknung bei 100° als HgS gewogen. Um die in den Alkoholgemischen gelösten Mengen von Kaliumjodid, Natriumbromid und Natriumjodid festzustellen, spülte ich den Pyknometerinhalt in Schälchen mit senkrechten Wänden über. Ich verwandte dazu nur Alkohol. Bei langsamem Verdunsten der alkoholischen Salzlösungen beobachtete ich ein Überkriechen der Salze über die Schalenwand. Um dies zu verhindern brachte ich die Schälchen auf einen bis 110° C. erwärmten Trockenschrank und dunstete so in kurzer Zeit den Alkohol ab. Nacher wurden die Schälchen etwa ½ Stunde im Trockenschrank bei 130° C. erwärmt und nach dem Erkalten im Exsiccator gewogen. Nur bei den Ammoniumsalzen, wo ein Fehler durch Sublimation befürchtet wurde, erfolgte die Gehaltsbestimmung durch Titration der Halogenionen mittels Silberlösung.

Die Bestimmung der inneren Reibung geschah in einem Apparat mit gerader Kapillare, der mittels einer

auf die Versuchstemperatur vorgewärmten und durch einen Wassermantel geschützten Pipette gefüllt wurde. Die Lösungen wurden durch trockene Druckluft bis zu einer bestimmten Höhe über der oberen Ausflussmarke emporgetrieben. Um nun die Temperatur von 25° genau innezuhalten, brachte ich den Apparat in einen zum Thermostaten eingerichtetes Elementenglas Als Rührvorrichtung diente ein Windmotor mit Flügeln aus Seidenpapier, der durch eine kleine Flamme in Bewegung gesetzt wurde. Durch eine andere kleine Flamme wurde das Elementenglas von unten geheizt und die Temperatur durch einen vorsichtig ausprobierten Toluol-Regulator unter entsprechendem Wasserzu- und -abflusse oft tagelang auf der Temperatur von fast genau 25° C. gehalten. Die inneren Reibungen der Lösungen liessen sich mit diesem Apparat recht gut ausführen, und ich bin bei der Aichung des Apparates auf Wasser von 25° C. nicht auf ähnliche Differenzen, wie sie Anders in seiner Dissertation erwähnt, gestossen, sondern habe vortreffliche Resultate erzielt.

In Folgendem gebe ich nun die Resultate für die einzelnen Systeme wieder. Es erschien zunächst von Bedeutung, Löslichkeiten in Gemengen von Methyl- und Äthylalkohol zu bestimmen. Die Reinigung der Alkohole wurde bereits vorher erwähnt. Der Methylalkohol siedete bei 64,2° (747,8 mm Druck), der Äthylalkohol bei 78,0° (741,2 mm Druck).

Die Gemenge setzte ich nicht nach Volumprozenten zusammen, sondern nach solchen des Gewichtes und zwar in bestimmten ganzzahligen Molverhältnissen der beiden Bestandteile, damit etwaige durch molekulare Verschiebungen bewirkte Veränderungen der Systeme sich in den Analysenergebnissen deutlicher kennzeichneten.

In der Tabelle 1 sind die als Lösungsmittel benutzten Methyl - Äthylalkoholgemische angegeben. Unter N befindet sich die Nummer des Lösungsmittelgemenges, unter P der Prozentgehalt Methylalkohol, unter Ae:M die Molverhältnisse Äthylalkohol zu Methylalkohol, unter S

die Dichte $^{25}/_{4}$ und unter η die relative innere Reibung bei 25° C.

Die spezifischen Gewichte der reinen Alkohole und der Gemenge fallen nahezu zusammen. Bei der grossen Neigung der Alkohole Wasser anzuziehen, ist auf die geringen Differenzen in den Dichten nicht viel zu geben. Die inneren Reibungen zeigen hier im Gegensatz zu denen der Alkohol - Wassergemenge kein Maximum, sondern einen einfachen Fall vom reinen Äthylalkohol zum reinen Methylalkohol. Meine Bestimmung der Reibung und Dichte des Methylalkohols stimmt mit den früheren Angaben von Herz und Anders sehr gut überein; ebenso die Bestimmung der inneren Reibung beim Äthylalkohol. Dagegen ist das spezifische Gewicht des Äthylalkohols von mir jetzt etwa 0,1 % höher als früher gefunden worden, was aber auf die Löslichkeitsbestimmungen nachweislich keinen Einfluss gehabt hat.

Als zu lösende Salze verwandte ich zunächst Quecksilberchlorid, -bromid, -jodid und -cyanid, die in reinster Form von Kahlbaum bezogen wurden. Die Resultate, die ich beim Quecksilberchlorid erhielt, sind in Tabelle 2 zusammengestellt. In der Tabelle stehen unter N die Bezeichnung der oben angegebenen Lösungsmittel, unter L die in 10 ccm Lösung vorhandene Menge Salz (zuerst in Millimolen und dann in Klammern die entsprechenden Grammmengen), unter S die spezifischen Gewichte $^{25}/_{4}$ der gesättigten Lösungen und unter η ihre relativen inneren Reibungen. Die in 1 und 8 angegebenen Werte in reinem Äthyl- und Methylalkohol sind den früheren Arbeiten von Herz und Anders entnommen. Die Löslichkeiten zeigen zunächst ein Anwachsen und dann ein Fallen mit steigendem Prozentgehalt an Methylalkohol. Dieses Verhalten entspricht den Löslichkeitserscheinungen wie sie früher bei Methylalkohol - Wassergemengen von Herz und Anders beobachtet worden sind. Bei Gegenwart von reinem Methylalkohol bildet Sublimat bei 25° C die Verbindung $HgCl_2 \cdot CH_3OH$, die in den höchsten Methylalkohol-

gemengen auch noch vorhanden zu sein scheint; bei stärkerem Vorherrschen des Äthylalkohols aber mehr und mehr zurücktritt. Die Dichten erreichen bei der grössten Löslichkeit ein Maximum. Die Werte der inneren Reibung sind gegen die der reinen Lösungsmittel stets stark erhöht. Zuerst ändern sich die Zähigkeiten der gesättigten Lösungen nur wenig; bei stärkeren Methylalkohol-Gehalten findet dann aber ein rasches Sinken statt.

Nunmehr ging ich dazu über zu berechnen, wie sich die gefundenen Löslichkeiten zu denen verhalten, die sich unter der Annahme ergeben, dass die beiden im Lösungsmittelgemisch vorhandenen Alkohole ohne gegenseitige Beeinflussung entsprechend ihrem Lösungsvermögen wirken.

In Tabelle 3 stehen unter N die Nummern der Lösungsmittelgemenge, unter L die in 10 ccm Lösung vorhandenen Millimol gelöster Substanz, unter l a e die der im Lösungsmittelgemisch vorhandenen Äthylalkoholmenge entsprechende zu lösende Millimolzahl, unter l m die dem Methylalkohol zukommende, unter l die Summe von l a e und l m und unter L—l die Differenz von gefundener und berechneter Löslichkeit. Aus den erheblichen Differenzen zwischen gefundener und berechneter Löslichkeit L—l geht zunächst hervor, dass die beiden Alkohole in den Lösungsmittelgemengen nicht additiv lösend gewirkt haben. Da die beiden Alkohole, wie anfänglich angegeben, nur eine ganz geringe gegenseitige Beeinflussung ausüben, so wird man in einer Beziehung zwischen dem Salz und den Alkoholen nach der Ursache der Abweichung von der Additivität suchen. Der Gedanke, in diesem Falle die Existenz einer Methylalkoholverbindung des Sublimats in der Lösung als Grund für das Abweichen von der Additivität im Lösungsvermögen der beiden Alkohole anzusehen, erscheint — unter Berücksichtigung der Löslichkeitskurve — daher nicht unberechtigt.

Das Maximum der Werte L —l liegt bei dem Lösungsmittelgemenge 1 Methylalkohol zu 1 Äthylalkohol.

Es folgen nun in Tabelle 4 und 5 die für das Quecksilberbromid gefundenen und berechneten Angaben.

Auch hier sind die den Lösungen 1 und 8 entsprechenden Werte den früheren Arbeiten von Herz und Anders entnommen. Die Löslichkeiten und spezifischen Gewichte steigen dauernd mit wachsendem Methylalkoholgehalt; die inneren Reibungen sinken entsprechend. Die Betrachtung der Reihe L—l lehrt, dass hier die Differenzen zwischen gefundener und berechneter Löslichkeit sehr klein sind und etwa nur den zehnten Teil von den Differenzen beim Chlorid ausmachen. Sie sind auch erheblich kleiner als alle früher von Herz und Anders für Quecksilbersalze berechneten Werte. Die Lösungsmittelg menge zeigen hier also nahezu das Lösungsvermögen, das sich gemäss ihrer Zusammensetzung aus den beiden Alkoholen berechnen lässt. Das Maximum von L—l liegt bei demselben Lösungsmittelgemenge (1 Ae : 1 M) wie beim Chlorid.

In Tabelle 6 und 7 sind die für das Quecksilberjodid gefundenen und berechneten Angaben aufgezeichnet. Die Löslichkeit des Jodids in absolutem Äthylalkohol ist bereits von Herz und Knoch angegeben worden und stimmt mit den jetzt wieder gefundenen Werten hinreichend überein. Die hier angeführte Löslichkeit in Methylalkohol entspricht mit befriedigender Genauigkeit einer früheren Bestimmung von Beckmann und Stock[1], ist aber nicht unerheblich grösser als die Angabe von Herz und Anders. Bei der verhältnismässig geringen Lösungsmenge könnte man wohl an prozentual bereits sehr stark ins Gewicht fallende Versuchsfehler denken; doch erscheint mir diese Erklärung der Differenz unwahrscheinlich, da sowohl ich wie auch Herz und Anders die Resultate mehrfach kontrollierten. Eher wäre zu glauben, dass vielleicht hier bei den kleinen Mengen gelöster Substanz der Einfluss der Korngrösse, der bei verschiedenen

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 17, 300.

Salzproben wechseln kann, prozentual von Bedeutung wird. Ich habe bei den folgenden Berechnungen meinen jetzigen Wert zu grunde gelegt, da alle hier angegebenen Löslichkeitsbestimmungen mit der gleichen Salzmenge ausgeführt worden sind.

Die Löslichkeiten des Jodids steigen regelmässig mit wachsendem Methylalkoholgehalt, ebenso die spezifischen Gewichte. Die inneren Reibungen fallen in entsprechender Weise. Auch hier sind die Differenzen zwischen berechneter und gefundener Löslichkeit sehr gering, sodass die beiden Alkohole im Lösungsmittelgemenge entsprechend ihrem Gehalt lösend wirken.

Die Resultate über die Löslichkeit des Quecksilbercyanids folgen nun in Tabelle 8 und 9. Die unter 1 und 8 stehenden Werte sind den Arbeiten von Herz und Anders entnommen. Die Löslichkeiten steigen stetig mit wachsendem Methylalkoholgehalt ebenso wie die Dichten. Die inneren Reibungen nehmen in derselben Reihenfolge — zuletzt nur gerade merklich — ab.

Hier sind die Differenzen zwischen gefundener und berechneter Löslichkeit gering, doch ist bei 4 L - 1 etwas grösser. Das Maximum der Differenzen liegt bei Lösung 4 wie beim Chlorid und Bromid.

Es folgen nun die Löslichkeitsversuche einiger Alkalisalze in denselben Methyl-äthylalkoholgemengen. Die Resultate sind in den Tabellen 10 - 14 niedergelegt.

Bei der Löslichkeit von Natriumjodid in Methylalkoholgemengen stimmt die berechnete und gefundene Löslichkeit gut; die grösste Abweichung beträgt etwa 3,5 %. Hervorzuheben ist bei dieser Versuchsreihe, dass die inneren Reibungen nahezu konstant sind. Die Ausflusszeiten und die Dichten der verschiedenen Lösungen ändern sich so eigenartig, dass diese interessante Erscheinung auftritt.

Bei der Löslichkeit des Natriumbromids in den vorerwähnten Alkoholgemischen stimmt die berechnete und

gefundene Löslichkeit leidlich überein (Siehe Tabelle 11). Die grösste Abweichung beträgt 9 %.

Das Kaliumjodid unter denselben Bedingungen gelöst liefert (wie aus Tabelle 12 ersichtlich) zwischen berechneter und gefundener Löslichkeit unbefriedigende Resultate. Die grösste Abweichung beträgt hier 29 %.

Ebenso stimmen beim Ammoniumchlorid (Tabelle 13) die berechnete und gefundene Löslichkeit unbefriedigend überein. Hier beträgt die grösste Abweichung 23 %.

Das Ammoniumbromid (Tabelle 14) lieferte befriedigende Resultate, die auch mit früheren Angaben von Herz und Anders genügend übereinstimmten. Hier betrug zwischen berechneter und gefundener Löslichkeit die grösste Abweichung 10 %.

Hieran schliessen sich Löslichkeitsversuche in Methylpropyl- und Äthylpropylalkoholgemengen, deren Zusammensetzungen — unter Benutzung derselben Abkürzungen wie früher — in den Tabellen 15 und 16 angegeben sind.

Der Propylalkohol wurde in gleicher Weise wie die anderen Alkohole getrocknet und destilliert. Er siedete bei 97,2° (750,5 mm Druck) und hatte $d\ ^{20}/_{4}$ 0,80429 und $d\ ^{25}/_{4}$ 0,80040.

In den Löslichkeiten in Propylmethylalkoholgemengen wurden beim Natriumjodid befriedigende Resultate erzielt: (Tabelle 17) Die grösste Abweichung zwischen berechneter und gefundener Löslichkeit beträgt hier nur 5,6 %.

Beim Natriumbromid (Tabelle 18) sind die erhaltenen Resultate wieder ungenügend. Die grösste Abweichung beträgt hier 29 %.

Beim Kaliumjodid (Tabelle 19) stimmt die berechnete und gefundene Löslichkeit garnicht überein; man hat Abweichungen bis 150%.

Die innere Reibung von Versuch 2 fällt häufig etwas heraus.

Ebenso wurden beim Ammoniumchlorid (Tabelle 20) schlechte Resultate erzielt. Es traten Abweichungen bis zu 58 % auf.

Ähnlich verhielt sich das Ammoniumbromid (Tabelle 21) Die grösste Abweichung beträgt hier 42 %.

Während bei diesen Löslichkeitsreihen die Löslichkeiten, Dichten und Reibungen regelmässige Gänge ergeben, zeigen sich beim Quecksilberchlorid (Tabelle 22) wieder dieselben auffälligen Erscheinungen, die bei allen Versuchen, wo Quecksilberchlorid und Methylalkohol zusammenkommen, auftreten. Die Löslichkeiten nehmen zuerst zu und fallen dann, einem Löslichkeitsbilde entsprechend, das aus zwei Kurventeilen besteht, die sich bei einer maximalen Löslichkeit schneiden Die Dichten erreichen dabei ebenfalls einen höchsten Wert. Die inneren Reibungen nehmen zuerst mit der Löslichkeit zu; beim Rückgang der Löslichkeit (Versuch 4) sinkt auch die innere Reibung. Bei den weiter wachsenden Propylalkoholkonzentrationen tritt die Zähigkeit desselben in den Vordergrund und die Werte von η steigen wieder. Berechnete und gefundene Werte stimmen schlecht: grösste Abweichung 30 %. Alle diese Verhältnisse sind durch Bildung der Krystallalkoholverbindung $HgCl_2 \cdot CH_3OH$ erklärt, die bei höheren Propylalkoholkonzentrationen nicht mehr beständig ist, sodass dann der Bodenkörper $HgCl_2$ ist.

Beim Quecksilberbromid (Tabelle 23) werden wieder befriedigende Resultate erzielt: grösste Abweichung $8^1/_2$ %.

Aus Tabelle 24, die die Resultate des Quecksilberjodids zusammenfasst, sieht man, dass zwischen berechneter und gefundener Löslichkeit eine leidliche Übereinstimmung vorherrscht. Die grösste Abweichung beträgt hier 9,8 %. Die Dichten der Quecksilberjodidlösungen zeigen nur geringe Unterschiede; die grösste Differenz beträgt noch nicht $^3/_4$ %. Ein bestimmter Gang ist nur zuerst wahrzunehmen; nachher lagern sich die Einflüsse der sinkenden Salzlöslichkeit und der steigende Gehalt an spezifisch schwererem Propylalkohol übereinander.

Die Resultate beim Quecksilbercyanid (Tabelle 25) sind wieder unbefriedigend. Es treten Abweichungen bis zu 41 % auf.

In den nun folgenden Löslichkeiten in Propyläthylalkoholgemengen wurde beim Natriumjodid (Tabelle 26) eine gute Übereinstimmung erzielt. Die grösste Differenz zwischen berechneter und gefundener Löslichkeit beträgt hier nur 5,4 %.

Das Natriumbromid (Tabelle 27) ergab auch noch leidliche Resultate. Die Differenzen stiegen hier bis 11%. Die Dichten sind unregelmässig wegen des wechselnden Einflusses, den der steigende Gehalt an spezifisch schwererem Propylalkohol und die sinkende Löslichkeit ausüben.

Beim Kaliumjodid (Tabelle 28) fällt das spezifische Gewicht von No. 1 heraus, wahrscheinlich deswegen, weil der benutzte Äthylalkohol von Versuch 1 und der von 2—7 etwas verschieden waren. Ich habe die Differenz leider erst gemerkt, als die beiden Alkoholproben vollständig verbraucht waren, sodass eine Nachprüfung nicht mehr möglich war. Da ich zur Berechnung der Löslichkeiten gerade diesen ersten herausfallenden Wert brauche, habe ich auf die rechnerische Verwertung dieser Tabelle verzichtet.

Das Ammoniumchlorid (Tabelle 29) lieferte in diesen Alkoholgemischen befriedigende Resultate. Zwischen berechneter und gefundener Löslichkeit beträgt die grösste Abweichung 7 %.

Ähnlich verhält sich das Ammoniumbromid(Tabelle 30). Die grösste Differenz beträgt hier 4,5%. Bei den Dichten lagern sich wieder die Einflüsse der sinkenden gelösten Salzmenge und der steigenden Konzentration des Propylalkohols übereinander, sodass die spezifischen Gewichte sich kaum verändern

Das Quecksilberchlorid lieferte ebenfalls gute Resultate (Tabelle 31) Die grösste Differenz beträgt 4,2 %.

Das Quecksilberbromid (Tabelle 32) stimmte gleichfalls befriedigend. Es wurde zwischen berechneter und gefundener Löslichkeit eine höchste Differerenz von 6 % festgestellt.

Ähnlich zufriedenstellend waren die erzielten Resultate beim Quecksilberjodid (Tabelle 33) und beim Quecksilbercyanid (Tabelle 34). Bei ersterem beträgt die grösste Abweichung 5 % und bei letzterem 6,3 %.

Wenn nun das in dieser Arbeit gegebene Tatsachenmaterial von dem anfangs betonten Gesichtspunkte aus betrachtet wird, in welchen Fällen die Lösungsmittelgemenge entsprechend ihrer Zusammensetzung additiv lösend gewirkt haben, so gelange ich zu einer Tabelle, wie sie etwa in No. 35 niedergelegt ist.

In dieser bedeuten M A, M P und A P die Methyläthyl-, die Methylpropyl- und die Äthylpropylalkoholgemenge, die chemischen Formeln die entsprechenden gelösten Salze und „gut“ resp. „schlecht“, ob die gefundenen und berechneten Löslichkeiten um höchstens 10 % differieren oder um mehr.

In allen Äthylpropylalkoholgemischen ist die Übereinstimmung vorhanden. Dagegen ist bei den Lösungsmittelgemengen, in denen Methylalkohol vorhanden ist, die Additivität gestört in 10 von 18 Fällen. Bei den beiden Quecksilberchloridlösungen war die Abweichung von der Additivität durch die Existenz einer Verbindung des Salzes mit dem Methylalkohol erklärlich. Es erscheint nicht unmöglich, auch in den anderen nicht stimmenden Fällen chemische Wirkungen zwischen Salz und Methylalkoho als Grund für die Löslichkeitsbeeinflussung anzunehmen.

Der Sinn der Abweichung kann positiv oder negativ sein.

Zum Schluss möchte ich noch die Löslichkeiten der untersuchten Salze in den reinen Alkoholen (ausgedrückt in Molen bei 25° auf 10 ccm Lösung) tabellarisch zusammenfassen: Tabelle 36.

Man sieht aus dieser Tabelle, dass die Löslichkeiten mit dem Molekelgewicht des Alkohols sinken.

Tabelle 1

Methyl-Äthylalkoholgemische

N	P	Ä:M	S	η
1	0	1 : 0	0,7867	1,22
2	4,37	15 : 1	0,7869	1,17
3	10,4	6 : 1	0,7872	1,10
4	41,02	1 : 1	0,7878	0,881
5	80,69	$^1/_6$: 1	0,7877	0,690
6	84,77	$^1/_8$: 1	0,7879	0,676
7	91,25	$^1/_{15}$: 1	0,7880	0,655
8	100	0 : 1	0,7878	0,628

Tabelle 2.

Löslichkeit des Quecksilberchlorids

N	L	S	η
1	13,61 (3,686)	1,107	1,68
2	14,59 (3,943)	1,130	1,67
3	15,73 (4,261)	1,157	1,62
4	21,55 (5,837)	1,294	1,61
5	22,76 (6,167)	1,321	1,32
6	21,34 (5,782)	1,288	1,23
7	19,88 (5,385)	1,254	1,15
8	17,95 (4,862)	1,216	1,04

Tabelle 3

N	L	lae	lm	l	L—l
2	14,59	13,5	0,84	14,34	+ 0,25
3	15,73	12,1	1,87	13,97	+ 1,76
4	21,55	7,71	7,16	14,87	+ 6,68
5	22,76	2,42	14,10	16,52	+ 6,24
6	21,34	1,99	14,85	16,84	+ 4,50
7	19,88	1,16	16,05	17,21	+ 2,67

Tabelle 4

Löslichkeit des Quecksilberbromids

N	L	S	η
1	6,34(2,28)	0,9873	1,44
2	6,43(2,31)	0,9932	1,41
3	7,05(2,54)	1,009	1,35
4	9,27(3,33)	1,080	1,24
5	12,70(4,57)	1,185	1,01
6	13,00(4,68)	1,193	1,00
7	13,50(4,86)	1,211	0,984
8	13,96(5,02)	1,227	0,949

Tabelle 5

N	L	lae	lm	l	L—l
2	6,43	6,08	0,66	6,74	— 0,31
3	7,05	5,64	1,50	7,14	— 0,09
4	9,27	3,69	5,99	9,68	— 0,41
5	12,70	1,17	11,32	12,49	+ 0,21
6	13,00	0,92	11,83	12,75	+ 0,25
7	13,50	0,53	12,78	13,31	+ 0,19

Tabelle 6

Löslichkeit des Quecksilberjodids

N	L	S	η
1	0,396(0,180)	0,8038	1,23
2	0,426(0,193)	0,8039	1,18
3	0,458(0,208)	0,8046	1,13
4	0,511(0,232)	0,8077	0,896
5	0,637(0,289)	0,8131	0,705
6	0,652(0,296)	0,8140	0,702
7	0,656(0,298)	0,8146	0,654
8	0,696(0,316)	0,8156	0,645

Tabelle 7

N	L	lae	lm	l	L—l
2	0,426	0,378	0,031	0,409	+ 0,017
3	0,458	0,354	0,073	0,427	+ 0,031
4	0,511	0,233	0,286	0,519	− 0,008
5	0,637	0,076	0,563	0,639	− 0,002
6	0,652	0,060	0,592	0,652	± 0,000
7	0,656	0,035	0,637	0,762	− 0,016

Tabelle 8

Löslichkeit des Quecksilbercyanids

N	L	S	γ_1
1	3,25 (0,819)	0,8852	1,40
2	3,58 (0,902)	0,8618	1,35
3	4,00 (1,01)	0,8707	1,28
4	6,64 (1,67)	0,9267	1,14
5	11,20 (2,82)	1,024	1,04
6	11,74 (2,96)	1,034	1,035
7	12,25 (3,09)	1,052	1,04 (5)
8	13,60 (3,43)	1,076	1,03

Tabelle 9

N	L	lae	lm	l	L—l
2	3,58	3,10	0,62	3,72	− 0,14
3	4,00	2,90	1,48	4,38	− 0,38
4	6,64	1,89	5,77	7,66	− 1,02
5	11,20	0,60	11,10	11,70	− 0,50
6	11,74	0,47	11,62	12,09	− 0,35
7	12,25	0,27	12,60	12,87	− 0,62

Tabelle 10

Löslichkeit des Natriumjodids

N	L	S	η	lae	lm	l	L—l
1	23,43(3,515)	1,0806	3,56	—	—	—	—
2	25,12(3,768)	1,1029	3,60	22,31	1,96	24,27	+ 0,85
3	23,81(3,871)	1,1123	3,56	20,92	4,59	25,51	+ 0,30
4	30,65(4,598)	1,1742	3,43	13,59	17,84	31,43	— 0,78
5	38,29(5,744)	1,2741	3,54	4,35	34,35	38,70	- 0,41
6	39,28(5,892)	1,2886	3,55	3,44	36,07	39,51	— 0,23
7	40,73(6,110)	1,3056	3,54	1,97	38,55	40,52	+ 0,21
8	42,14(6,322)	1,3250	3,58	—	—	—	—

Tabelle 11

Löslichkeit des Natriumbromids

N	L	S	η	lae	lm	l	L—l
1	2,84(0,293)	0,8189	1,57	—	—	—	—
2	3,54(0,365)	0,8265	1,59(!)	2,72	0,63	3,35	+ 0,19
3	3,93(0,404)	0,8273	1,53	2,54	1,37	3,91	+ 0,02
4	7,03(0,724)	0,8593	1,44	1,67	5,98	7,65	- 0,62
5	12,15(1,251)	0,9079	1,39	0,54	11,30	11,84	- 0,31
6	12,48(1,286)	0,9104	1,38	0,43	11,89	12,32	+ 0,16
7	13,90(1,432)	0,9235	1,37	0,26	12,78	13,04	+ 0,86
8	13,97(1,440)	0,9238	1,30	—	—	—	—

Tabelle 12

Löslichkeit von Kaliumjodid

N	L	S	η	lae	lm	l	L—l
1	0,935(0,155)	0,8015	1,30	—	—	—	—
2	1,15(0,191)	0,8041	1,25	0,89	0,36	1,25	— 0,10
3	1,36(0,225)	0,8071	1,22	0,83	0,84	1,67	— 0,31
4	2,97(0,494)	0,8295	1,03	0,55	3,28	3,83	— 0,86
5	6,10(1,013)	0,8794	0,908	0,18	6,45	6,63	— 0,53
6	6,45(1,072)	0,8795	0,885	0,13	6,74	6,87	— 0,42
7	7,13(1,184)	0,8908	0,880	0,08	7,22	7,30	— 0,17
8	7,92(1,316)	0,9018	0,872	—	—	—	—

Tabelle 13

Löslichkeit des Ammoniumchlorids

N	L	S	η_l	lae	lm	l	L—l
1	0,995(0,0533)	0,7908	1,33	—	—	—	—
2	1,09(0,0583)	0,7909	1,27	0,95	0,23	1,18	—0,09
3	1,23(0,0658)	0,7910	1,21	0,89	0,54	1,43	—0,20
4	2,20(0,118)	0,7957	1,01	0,58	2,13	2,71	—0,51
5	4,06(0,217)	0,8020	0,837	0,10	4,17	4,36	—0,30
6	4,24(0,227)	0,8026	0,824	0,15	4,37	4,52	—0,28
7	4,62(0,247)	0,8040	0.794	0,08	4,71	4,79	—0,17
8	5,16(0,276)	0,8062	0,776	—	—	—	—

Tabelle 14

Löslichkeit des Ammoniumbromids

N	L	S	η_l	lae	lm	l	L l
1	2,60(0,255)	0,8065	1,44	—	- -	—	—
2	3,05(0,299)	0,8083	1,41	2,48	0,46	2,94	+ 0,11
3	3,27(0,321)	0,8117	1,37	2,32	1,06	3,38	- 0,11
4	5,16(0,506)	0,8252	1,14	1,52	4,17	5,69	- 0,53
5	8,30(0,813)	0,8501	0,973	0,49	8,14	8,63	- 0,33
6	8,65(0,847)	0,8508	0,944	0,39	8,52	8,91	— 0,26
7	9,52(0,934)	0,8551	0,910	0,22	9,13	9,35	+ 0,19
8	10,03(0,983)	0,8605	0,885	—	—	—	—

Tabelle 15

Propyläthylalkoholgemenge

N	P[1])	Ae : P	S	η_l
1	0	1 : 0	0,7867	1,22
2	8,1	15 : 1	0,7886	1,26
3	17,85	6 : 1	0,7902	1,32
4	56,6	1 : 1	0,7926	1,59
5	88,6	$^1/_6$: 1	0.7973	1,95
6	91,2	$^1/_8$: 1	0,7979	1,98
7	95,2	$^1/_{15}$: 1	0,7986	2,05
8	100	0 : 1	0,8004	2,14

[1]) Prezent Propylalkohol.

Tabelle 16

Propylmethylalkoholgemenge

N	P	Mc : P	S	η
1	0	1 : 0	0,7878	0,628
2	11,11	15 : 1	0,7894	0,679
3	23,8	6 : 1	0,7907	0,793
4	65,2	1 : 1	0,7954	1,20
5	91,8	$^1/_6$: 1	0,7992	1,83
6	93,75	$^1/_8$: 1	0,7995	1,98
7	96,6	$^1/_{15}$: 1	0,7999	2,06
8	100	0 : 1	0,8004	2,14

Löslichkeiten in Propylmethylalkoholgemengen

Tabelle 17

Löslichkeit von Natriumjodid

N	L	S	η	lm	lp	l	L—l
1	42,14(6,322)	1,3250	3,58	—	—	—	—
2	38,95(5,845)	1,2853	3,60	37,85	1,66	39,51	− 0,56
3	36,41(5,464)	1,2528	3,65	32,66	3,53	36,24	+ 0,17
4	27,15(4,071)	1,1387	4,25	15,49	10,15	25,64	+ 1,51
5	19,41(2,914)	1,0420	4,86	3,66	14,70	18,36	+ 1,05
6	17,67(2,649)	1,0178	4,80(!)	2,85	15,02	17,87	− 0,20
8	16,09(2,411)	0,9968	5,24	—	—	—	—

Tabelle 18

Löslichkeit von Natriumbromid

N	L	S	η	lm	lp	l	L—l
1	13,97(1,440)	0,9238	1,30	—	—	—	—
2	12,07(1,243)	0,9048	1,29(!)	12,40	0,08	12,48	− 0,41
3	10,23(1,053)	0,8887	1,34	10,70	0,17	10,87	− 0,64
4	4,28(0,442)	0,8390	1,63	4,95	0,47	5,42	− 1,14
5	1,43(0,147)	0,8153	2,02	1,16	0,66	1,82	0,39
6	1,22(0,126)	0,8144	2,09	0,89	0,68	1,57	− 0,35
8	0,72(0,074)	0,8093	2,23	—	—	—	—

Tabelle 19

Löslichkeit des Kaliumjodids

N	L	S	η	lm	lp	l	L—l
1	7,92(1,316)	0,9018	0,872	—	—	—	—
2	6,59(1,096)	0,8823	0,842(!)	7,06	0,03	7,09	— 0,50
3	5,14(0,854)	0,8629	0,918	6,10	0,06	6,16	— 1,02
4	1,57(0,262)	0,8187	1,28	2,80	0,17	2,97	— 1,40
5	0,362(0,060)	0,8045	1,83	0,66	0,24	0,90	— 0,54
6	0,350(0,058)	0,8041	1,85	0,53	0,24	0,77	0,42
8	0,257(0,043)	0,8041	2,10	—	—	—	—

Tabelle 20

Löslichkeit des Ammoniumchlorids

N	L	S	η	lm	lp	l	L—l
1	5,16(0,276)	0,8062	0,776	—	—	—	—
2	4,31(0,231)	0,8035	0,788	4,60	0,04	4,64	0,33
3	3,39(0,182)	0,8008	0,861	3,96	0,08	4,04	0,65
4	1,32(0,071)	0,8005	1,31	1,88	0,21	2,09	— 0,77
5	0,49(0,026)	0,8002	1,88	0,42	0,30	0,72	— 0,23
6	0,43(0,023)	0,8000	1,95	0,33	0,31	0,64	— 0,21
8	0,33(0,018)	0,8009(!)	2,10	—	—	—	—

Tabelle 21

Löslichkeit des Ammoniumbromids

N	L	S	η	lm	lp	l	L—l
1	10,03(0,983)	0,8605	0,885	—	—	—	—
2	8,69(0,851)	0,8524	0,904	8,98	0,10	9,08	0,39
3	7,04(0,690)	0,8426	0,993	7,76	0,22	7,98	0,74
4	3,14(0,308)	0,8184	1,41	3,74	0,62	4,46	1,32
5	1,31(0,128)	0,8097	1,95	0,84	0,89	1,73	0,42
6	1,28(0,125)	0,8089	2,06	0,66	0,91	1,57	0,29
8	0,97(0,095)	0,8059	2,28	—	—	—	—

Tabelle 22

Löslichkeit des Quecksilberchlorids

N	L	S	η	lm	lp	l	L—l
1	17,95(4,862)	1,2160	1,04	—	—	—	—
2	18,58(5,034)	1,2278	1,15	15,60	0,87	16,47	+ 2,11
3	21,09(5,714)	1,2848	1,42	13,37	1,63	15,00	+ 6,09
4	15,61(4,228)	1,1568	1,30	6,28	4,58	10,86	+ 4,75
5	9,26(3,509)	1,0090	2,20	1,53	6,67	8,20	+ 1,06
6	8,58(2,323)	1,0029	2,28	1,20	6,92	8,12	+ 0,46
7	7,95(2,155)	0,9851	2,43	0,66	7,12	7,78	+ 0,17
8	7,39(2,003)	0,9720	2,50	—	—	—	—

Tabelle 23

Löslichkeit des Quecksilberbromids

N	L	S	η	lm	lp	l	L—l
1	13,96(5,02)	1,227	0,948	—	—	—	—
2	13,13(4,728)	1,1954	1,01	12,37	0,39	12,76	+ 0,37
3	11,54(4,153)	1,1524	1,12	10,81	0,86	11,67	− 0,13
4	7,03(2,530)	1,0257	1,48	5,17	2,46	7,63	− 0,60
5	4,54(1,635)	0,9437	2,04	1,22	3,50	4,72	− 0,18
6	4,41(1,586)	0,9368	2,16	0,92	3,57	4,49	− 0,08
7	4,07(1,466)	0,9275	2,28	0,52	3,69	4,21	− 0,14
8	3,83(1,378)	0,9213	2,40	—	—	—	—

Tabelle 24

Löslichkeit des Quecksilberjodids

N	L	S	η	lm	lp	l	L—l
1	0,696(0,316)	0,8156	0,645	—	—	—	—
3	0,670(0,304)	0,8155	0,790	0,532	0,073	0,605	+ 0,065
5	0,370(0,169)	0,8101	1,82	0,058	0,285	0,343	+ 0,027
6	0,367(0,167)	0,8110	1,93	0,044	0,292	0,336	+ 0,031
7	0,336(0,153)	0,8108	2,04	0,024	0,301	0,325	+ 0,011
8	0,312(0,142)	0,8116	2,18	—	—	—	—

Tabelle 25

Löslichkeit des Quecksilbercyanids

N	L	S	η	lm	lp	l	L—l
1	13,60(3,43)	1,0760	1,03	—	—	—	—
2	11,71(2,952)	1,0327	1,05	12,16	0,14	12,30	— 0,59
3	9,72(2,448)	0,9891	1,09	10,53	0,30	10,83	— 1,11
4	4,16(1,048)	0,8800	1,41	4,99	0,87	5,86	— 1,70
5	2,00(0,504)	0,8376	1,96	1,17	1,24	2,41	— 0,41
6	1,68 0,423)	0,8335	2,02	0,92	1,28	2,20	— 0,52
7	1,58(0,398)	0,8322	2,27	0,51	1,32	1,83	— 0,25
8	1,36(0,344)	0,8283	2,31	—	—	—	—

Löslichkeiten in Propyläthylalkoholgemengen

Tabelle 26

Löslichkeit des Natriumjodids

N	L	S	η	lae	lp	l	L—l
1	23,43 3,515)	1,0806	3,56	—	—	—	—
2	23,20 3,460)	1,0732	3,50(!)	21,55	1,24	22,79	+ 0,41
3	22,72 3,405)	1,0720	3,61	19,07	2,78	21,85	+ 0,87
4	18,96(2,841)	1,0276	3,96	10,38	8,95	19,33	— 0,37
5	17,40(2,613)	1,0130	4,78	2,26	14,20	16,46	+ 0,94
6	17,24(2,588)	1,0104	4,93	2,14	14,58	16,72	+ 0,52
7	16,50(2,474)	1,0020	4,98	1,21	15,28	16,49	+ 0,01
8	16,09(2,411)	0,9968	5,24	—	—	—	—

Tabelle 27

Löslichkeit des Natriumbromids

N	L	S	η	lae	lp	l	L—l
1	2,84(0,293)	0,8189	1,57	—	—	—	—
2	2,42 0,249)	0,8147	1,47(!)	2,52	0,06	2,58	— 0,16
3	2,40(0,247)	0,8145	1,58	2,34	0,13	2,47	— 0,07
4	1,84(0,190)	0,8107	1,76	1,23	0,40	1,63	+ 0,21
5	1,08(0,111)	0,8116	2,12	0,32	0,64	0,96	+ 0,12
6	0,81(0,083)	0,8083	2,12	0,25	0,65	0,90	— 0,09
7	0,80(0,082)	0,8090	2,18	0,14	0,69	0,83	0,03
8	0,72(0,074)	0,8093	2,23	—	—	—	—

Tabelle 28

Löslichkeit des Kaliumjodids

N	L	S	η
1	0,935(0,155)	0,8015	1,30
2	0,878(0,146)	0,7983	1,25
3	0,824(0,137)	0,7991	1,31
4	0,451(0,075)	0,7988	1,55
5	0,313(0,052)	0,8022	1,93
6	0,296(0,049)	0,8027	1,95
7	0,265(0,044)	0,8029	2,04
8	0,257(0,043)	0,8041	2,10

Tabelle 29

Löslichkeit des Ammoniumchlorids

N	L	S	η	lae	lp	l	L—l
1	0,995(0,0533)	0,7908	1,33	—	—	—	—
2	0,941(0,0505)	0,7910	1,31(!)	0,915	0,026	0,941	0,000
3	0,850(0,0455)	0,7916	1,35	0,818	0,058	0,876	− 0,026
4	0,582(0,0312)	0,7963	1,65	0,436	0,186	0,622	− 0,040
5	0,392(0,0210)	0,7996	1,99	0,113	0,293	0,406	− 0,014
6	0,379(0,0203)	0,8001	2,00	0,089	0,301	0,390	− 0,011
7	0,355(0,0190)	0,8003	2,09	0,049	0,314	0,363	− 0,008
8	0,330(0,0177)	0,8009	2,10	—	—	—	—

Tabelle 30

Löslichkeit des Ammoniumbromids

N	L	S	η	lae	lp	l	L—l
1	2,60(0,255)	0,8065	1,44	—	—	—	—
2	2,57(0,251)	0,8062	1,44	2,40	0,08	2,48	+ 0,09
3	2,42(0,237)	0,8052	1,50	2,14	0,17	2,31	+ 0,11
4	1,66(0,163)	0,8048	1,77	1,14	0,54	1,68	− 0,02
5	1,13(0,111)	0,8042	2,07	0,30	0,86	1,16	− 0,03
6	1,07(0,105)	0,8049	2,14	0,23	0,88	1,11	− 0,04
7	1,06(0,104)	0,8059	2,18	0,13	0,92	1,05	+ 0,01
8	0,97(0,095)	0,8059	2,28	—	—	—	—

Tabelle 31

Löslichkeit des Quecksilberchlorids

N	L	S	η	lae	lp	l	L—l
1	13,61(3,686)	1,1070	1,68	—	—	—	—
2	13,55(3,667)	1,0988	1,70	12,42	0,56	12,98	+ 0,57
3	12,57(3,406)	1,0857	1,75	11,30	1,28	12,58	− 0,01
4	10,01(2,711)	1,0272	1,98	6,06	4,11	10,17	− 0,16
5	8,00(2,166)	0,9854	2,32	1,61	6,54	8,15	− 0,15
6	7,97(2,160)	0,9824	2,33	1,24	6,70	7,94	− 0,03
7	7,67(2,087)	0,9772	2,39	0,70	7,01	7,71	− 0,04
8	7,39(2,003)	0,9720	2,50	—	—	—	—

Tabelle 32

Löslichkeit des Quecksilberbromids

N	L	S	η	lae	lp	l	L—l
1	6,34(2,28)	0,9873	1,44	—	—	—	—
2	6,18(2,225)	0,9802	1,49	5,83	0,30	6,13	+ 0,05
3	5,58(2,106)	0,9740	1,54	5,24	0,67	5,91	− 0,33
4	4,90(1,763)	0,9487	1,82	2,79	2,14	4,93	− 0,03
5	4,10(1,476)	0,9269	2,16	0,73	3,38	4,11	− 0,01
6	4,07(1,464)	0,9239	2,24	0,57	3,46	4,03	+ 0,04
7	3,91(1,406)	0,9227	2,26	0,31	3,64	3,95	− 0,04
8	3,83(1,378)	0,9213	2,40	—	—	—	—

Tabelle 33

Löslichkeit des Quecksilberjodids

N	L	S	η	lae	lp	l	L—l
1	0,396(0,180)	0,8038	1,23	—	—	—	—
2	0,380(0,173)	0,8036(!)	1,27	0,364	0,025	0,389	− 0,009
3	0,363(0,165)	0,8043	1,32	0,326	0,055	0,381	− 0,018
4	0,340(0,155)	0,8075	1,63	0,173	0,175	0,348	− 0,008
6	0,333(0,152)	0,8099	2,01	0,035	0,284	0,319	+ 0,014
7	0,317(0,144)	0,8108	2,08	0,019	0,296	0,315	+ 0,002
8	0,312(0,142)	0,8116	2,18	—	—	—	—

Tabelle 34

Löslichkeit des Quecksilbercyanids

N	L	S	η	lae	lp	l	L—l
1	3,25(0,819)	0,8552	1,40	—	—	—	—
2	3,13(0,790)	0,8549	1,65	3,00	0,11	3,11	+ 0,02
3	2,90(0,730)	0,8527	1,73	2,70	0,24	2,94	− 0,04
4	2,07(0,521)	0,8386	2,06	1,43	0,77	2,20	− 0,13
5	1,53(0,387)	0,8311	2,10	0,39	1,21	1,60	− 0,07
6	1,52(0,384)	0,8306	2,14	0,28	1,24	1,52	± 0,00
7	1,44(0,364)	0,8293	2,18	0,16	1,30	1,46	− 0,02
8	1,36(0,344)	0,8283	2,31	—	—	—	—

Tabelle 35

MA	MP		AP
NaJ	gut	gut	gut
NaBr	gut	schlecht	gut
KJ	schlecht	schlecht	—
NH_4Cl	schlecht	schlecht	gut
NH_4Br	gut	schlecht	gut
$HgCl_2$	schlecht	schlecht	gut
$HgBr_2$	gut	gut	gut
HgJ_2	gut	gut	gut
$Hg(CN)_2$	schlecht	schlecht	gut

Tabelle 36

	Methyl-alkohol	Aethyl-alkohol	Propyl-alkohol
NaJ	42,11	23,43	16,09
NaBr	13,97	2,84	0,72
KJ	7,92	0,935	0,257
NH_4Cl	5,16	0,995	0,33
NH_4Br	10,03	2,60	0,97
$HgCl_2$	17,95	13,61	7,39
$HgBr_2$	13,96	6,34	3,83
HgJ_2	0,696	0,396	0,312
$Hg(CN)_2$	13,60	3,25	1,36

Lebenslauf.

Ich bin der Sohn des Wirtschaftsinspektors Gustav Kuhn aus Koberwitz Kr. Breslau und seiner Ehefrau Johanna geb. Koschick. Geboren wurde ich am 13. Juni 1878 und bin evangelischen Bekenntnisses. Ich besuchte die Königl. Oberrealschule zu Breslau und verliess dieselbe 1898 mit bestandenem Abgangsexamen. Darauf studierte ich in Breslau, Heidelberg und wiederum in Breslau. Am 27. Februar 1900 bestand ich die Verbandsprüfung. Seit 1901 bin ich als Chemiker praktisch tätig. Am 30. Juni 1909 legte ich das Examen rigorosum ab.

Zur Zeit bin ich Assistent am öffentl. chem. Laboratorium von Dr. Rudolf Woy in Breslau.

Ich hörte in Breslau bei den Herren Professoren und Dozenten:

Ahrens, Baumgartner, Herz, Hintze, Ladenburg, Lummer, und Neisser.

Ihnen allen schulde ich vielen Dank.

Friedrich Gustav Kuhn.